

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-315702

(43)Date of publication of application : 11.11.2004

(51)Int.Cl.

C08L 71/02

C08G 59/50

C08K 5/17

C08L 33/06

C08L 63/00

(21)Application number : 2003-113329

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.04.2003

(72)Inventor : ANDO KATSUHIRO
YUKIMITSU SHINTAROU

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition capable of providing a cured product having adequate strengths and elongation, and suitable adhesive strength and suppressed in yellowing.

SOLUTION: This curable composition comprises 100 pts.wt. component obtained by mixing (A) a reactive silicon group-containing polyoxyalkylene-based polymer with (B) a (meth)acrylic acid alkyl ester-based copolymer in a weight ratio of (100/0) to (1/99) and (C) 1-150 pts.wt. epoxy group-containing compound and (D) 0.1-120 pts.wt. tertiary amine-based compound not containing a hydroxy group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-315702

(P2004-315702A)

(43) 公開日 平成16年11月11日(2004. 11. 11)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 71/02	C08L 71/02	4J002
C08G 59/50	C08G 59/50	4J036
C08K 5/17	C08K 5/17	
C08L 33/06	C08L 33/06	
C08L 63/00	C08L 63/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-113329 (P2003-113329)	(71) 出願人	000000941
(22) 出願日	平成15年4月17日 (2003. 4. 17)		鐘淵化学工業株式会社
			大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
		(74) 代理人	100086586
			弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100115141
			弁理士 野田 慎二
		(72) 発明者	安藤 克浩
			兵庫県明石市大久保町大久保町996-1
			03
		(72) 発明者	幸光 新太郎
			兵庫県高砂市梅井2-3-15

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化物の適度な強度と伸び、好適な接着強度を有し、黄変を抑制した硬化性組成物を得ることを目的とする。

【解決手段】 (A) 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と (B) (メタ) アクリル酸アルキルエステル系共重合体、を重量比で100/0～1/99の割合で混合した成分100重量部に対し、(C) エポキシ基含有化合物1～150重量部、(D) 水酸基非含有3級アミン系化合物0.1～120重量部を含むことを特徴とする硬化性組成物を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

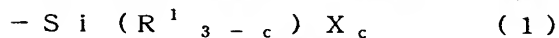
(A) 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と (B) (メタ) アクリル酸アルキルエステル系共重合体、を重量比で100/0～1/99の割合で混合した成分100重量部に対し、(C) エポキシ基含有化合物1～150重量部、(D) 水酸基非含有3級アミン系化合物0.1～120重量部を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】

(A) 反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と (B) (メタ) アクリル酸アルキルエステル系共重合体、を重量比で100/0～1/99の割合で混合した成分100重量部に対し、(C) エポキシ基含有化合物1～150重量部、(D) 水酸基非含有3級アミン系化合物0.1～120重量部、(E) 縮合触媒0.1～10重量部、(F) シランカップリング剤0.1～20重量部を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項3】

(A) 成分の反応性ケイ素基が、一般式(1)：



(式中、 R^1 は炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基または炭素数7から20のアラルキル基を示し、Xは水酸基または加水分解性基を示す。cは1、2または3を示す。) で表されることを特徴とする請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】

(A) 成分の主鎖骨格がポリオキシプロピレンから成ることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項5】

(B) 成分が、分子鎖が実質的に (a) 炭素数1～8のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位と (b) 炭素数10以上のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項6】

(B) 成分が、反応性ケイ素基を有する共重合体であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項7】

(C) 成分が、エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項8】

(D) 成分が、非複素環構造の水酸基非含有3級アミン系化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化物の適度な強度と伸び、好適な接着強度を有し、黄変を抑制した湿気硬化性組成物に関するものである。本発明の組成物は、コーティング剤、シール剤、注入材、目地材、接着剤、粘着剤、コンクリート等の表面処理材、パテ材等の種々の分野において広く使用することができる。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂は、注型材、積層板、封止材、接着剤、塗料、コンクリート補修材、各種複合材料等の幅広い用途に使用されているが、硬化物が硬くて脆い為、強靱さや衝撃強さに劣るという欠点があった。こうした硬化物の強靱さや衝撃強さの改善に対し、エポキシ樹脂へ反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体等をブレンドした硬化性組成物が提案されている (例えば、特許文献1～3参照)。

10

20

30

40

50

【0003】

このエポキシ樹脂と反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体等とのブレンド系に使用されるエポキシ樹脂用硬化剤としては、重付加型のポリアミンや酸無水物、ポリフェノール、ポリメルカプタン等よりも、触媒型の3級アミン系化合物(2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール)を用いた方が、より強度と伸びに優れた硬化物が得られることが分かっている。

【0004】

ところが、上記3級アミン系化合物は黄色に着色している為、エポキシ樹脂と反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体等との反応硬化物も黄色くなる傾向にあり、硬化後の外観が重要となるコーティング用途や接着剤用途等においては使用できないという問題があった。

【0005】

【特許文献1】

特開昭61-268720号公報

【特許文献2】

特開昭63-273625号公報

【特許文献3】

特開平9-279047号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、硬化物の適度な強度と伸び、好適な接着強度を有し、硬化後の黄変を抑制した硬化性組成物を得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する為に本発明者らが鋭意検討を行ったところ、エポキシ樹脂硬化剤として水酸基非含有3級アミン系化合物を使用することにより、硬化物の適度な強度と伸び、好適な接着強度を有し、黄変の抑制された硬化性組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

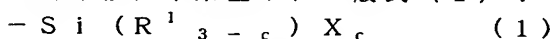
即ち、本発明は、(A)反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と(B)(メタ)アクリル酸アルキルエステル系共重合体、を重量比で100/0~1/99の割合で混合した成分100重量部に対し、(C)エポキシ基含有化合物1~150重量部、(D)水酸基非含有3級アミン系化合物0.1~120重量部を含むことを特徴とする硬化性組成物に関する。

【0009】

好ましい実施態様としては、(A)反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と(B)(メタ)アクリル酸アルキルエステル系共重合体、を重量比で100/0~1/99の割合で混合した成分100重量部に対し、(C)エポキシ基含有化合物1~150重量部、(D)水酸基非含有3級アミン系化合物0.1~120重量部、(E)縮合触媒0.1~10重量部、(F)シランカップリング剤0.1~20重量部を含むことを特徴とする硬化性組成物に関する。

【0010】

更にまた、好ましい実施態様としては、(A)成分であるポリオキシアルキレン系重合体の反応性ケイ素基が、一般式(1)：



(式中、 R^1 は炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基または炭素数7から20のアラルキル基を示し、Xは水酸基または加水分解性基を示す。cは1、2または3を示す。)で表されることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0011】

更に好ましい実施態様としては、(A)成分であるポリオキシアルキレン系重合体の主鎖

10

20

30

40

50

骨格が、ポリオキシプロピレンから成ることを特徴とする前記いずれかの硬化性組成物に関する。

【0012】

更にまた、好ましい実施態様としては、(B)成分が、分子鎖が実質的に(a)炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位と(b)炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体であることを特徴とする前記いずれかの硬化性組成物に関する。

【0013】

更にまた、好ましい実施態様としては、(B)成分が、反応性ケイ素基を有する共重合体であることを特徴とする前記いずれかの硬化性組成物に関する。

10

【0014】

更にまた、好ましい実施態様としては、(C)成分が、エポキシ樹脂であることを特徴とする前記いずれかの硬化性組成物に関する。

更にまた、好ましい実施態様としては、(D)成分が、非複素環構造の水酸基非含有3級アミン系化合物であることを特徴とする前記いずれかの硬化性組成物に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】

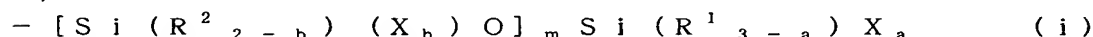
以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の硬化性組成物は、(A)反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体と(B)(メタ)アクリル酸アルキルエステル系共重合体、を重量比で100/0～1/99の割合で混合した成分100重量部に対し、(C)エポキシ基含有化合物1～150重量部、(D)水酸基非含有3級アミン系化合物0.1～120重量部を含むものである。また、上記硬化性組成物に、さらに(E)縮合触媒0.1～10重量部、(F)シランカップリング剤0.1～20重量部を含有させたものも、本発明の硬化性組成物である。

20

【0016】

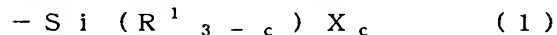
本発明に使用される(A)成分の反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体における反応性ケイ素基としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有基であれば特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば一般式(i)：



30

(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基または炭素数7から20のアラルキル基を示し、Xは水酸基または加水分解性基を示す。aは0、1、2または3、bは0、1または2、mは0以上の整数を示す。但し、 $a + \sum b$ は1以上。)で表される基が挙げられる。

経済性等の点から、好ましい反応性ケイ素基は、一般式(1)：



(式中、 R^1 、Xは前記と同じ。cは1、2または3を示す。)で表される基が挙げられる。

【0017】

上記Xのうちの加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であれば良い。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、加水分解性が穏やかで取り扱い易いという点で、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基が特に好ましい。

40

上記Xとしての水酸基や加水分解性基は、1個のケイ素原子に1～3個結合することができ、反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であっても異なってもよい。

【0018】

上記一般式(i)、(1)における R^1 、 R^2 は、炭素数1から20のアルキル基、炭素

50

数6から20のアリール基または炭素数7から20のアラルキル基である。

炭素数1から20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ステアリル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1から10のアルキル基である。

炭素数6から20のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、好ましくは炭素数6から10のアリール基である。

炭素数7から20のアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基等が挙げられ、好ましくは炭素数7から10のアラルキル基である。

R^1 としては、メチル基が特に好ましい。

なお、一般式(i)において、 R^1 または R^2 が、それぞれ2個以上存在する場合には、それらは同一であっても異なってもよい。また、一般式(1)において、 R^1 が2個以上存在する場合には、それらは同一であっても異なってもよい。

【0019】

本発明に使用される(A)成分のポリオキシアルキレン系重合体の主鎖構造としては、 $-R-O-$ で示される構造を繰り返し単位とする重合体であればよく、このとき、Rは炭素数1から20の2価のアルキレン基であればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。更に、主鎖中に分岐構造を有していても良い。

【0020】

Rとしては、炭素数1から20の2価のアルキレン基であれば特に限定されず、具体的には、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(C_2H_5)CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等が挙げられる。好ましくは炭素数1から10の2価のアルキレン基であり、特に $-CH(CH_3)CH_2-$ が好ましい。

【0021】

(A)成分のポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、例えば開始剤と触媒の存在下、モノエポキシドを開環重合することによって得られる。

開始剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレントトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のアルコール、2価アルコール、多価アルコール、水酸基を有する各種のオリゴマー等が挙げられる。

【0022】

モノエポキシドの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 α -ブチレンオキサイド、 β -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -メチルスチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド類；メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類；アリルグリシジルエーテル類；アリールグリシジルエーテル類等が挙げられる。

【0023】

触媒としてはKOH、NaOH等のアルカリ触媒、トリフルオロボラン-エーテラート等の酸性触媒、アルミノポリフィリン金属錯体やシアン化コバルト亜鉛-グライム錯体触媒等の複合金属シアン化物錯体触媒等の公知のものが用いられる。特に、副反応が少ない複合金属シアン化物錯体触媒の使用が好ましいが、それ以外のものであってもよい。

【0024】

この他、ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、水酸基末端ポリオキシアルキレン重合体を、塩基性化合物、例えばKOH、NaOH、 $KOCH_3$ 、 $NaOCH_3$ 等の存在下、2官能以上のハロゲン化アルキル、例えば CH_2Cl_2 、 CH_2Br_2 等による鎖延

10

20

30

40

50

長等によっても得ることができる。また、2官能や3官能のイソシアネート化合物によって、水酸基末端ポリオキシアルキレン重合体を鎖延長する方法等も挙げられる。

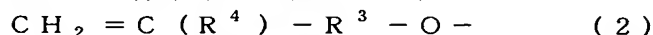
【0025】

また、ポリオキシアルキレン系重合体の分子量には特に制限はないが、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が、500から100,000であることが好ましい。更には1,000から70,000であることが、取り扱いの容易さ等の点から好ましい。

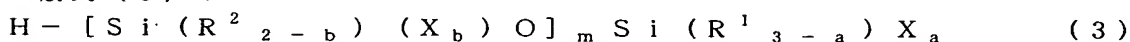
【0026】

反応性ケイ素基をポリオキシアルキレン系重合体中に導入する方法としては、特に限定されず、種々の方法を用いることができる。

特に、1分子中に一般式(2)：



(式中、 R^3 は炭素数1から20の2価の有機基、 R^4 は水素原子または炭素数1から10の炭化水素基)で示される不飽和基を末端に有するポリオキシアルキレン系重合体と、一般式(3)：



(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 a 、 b 、 m は前記と同じ。)で示される反応性ケイ素基含有化合物とを、VIII族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法が好ましい。

【0027】

なお、 R^1 、 R^2 または X が、それぞれ2個以上存在する場合には、それらは同一であっても異なってもよい。

また、上記一般式(3)で示される化合物は、代表的には $m=0$ であり、その際、好ましい a は2または3である。

【0028】

R^3 の炭素数1から20の2価の有機基としては、好ましくは炭素数1から20のアルキレン基であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられ、好ましくは炭素数1から10のアルキレン基である。

R^4 の炭素数1から10の炭化水素基としては、好ましくは炭素数1から10のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。

【0029】

これ以外にも、水酸基末端ポリオキシアルキレン重合体と反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物との反応、イソシアネート基末端ポリオキシアルキレン重合体と反応性ケイ素基含有アミン化合物との反応、イソシアネート基末端ポリオキシアルキレン重合体と反応性ケイ素基含有メルカプタン化合物との反応等によっても、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体を得ることができる。

【0030】

一般式(2)で示される不飽和基を末端に有するポリオキシアルキレン系重合体の製造法としては、従来公知の方法を用いればよく、例えば水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体に不飽和結合を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合等により結合させる方法等が挙げられる。

【0031】

例えばエーテル結合により不飽和基を導入する場合は、ポリオキシアルキレン重合体の水酸基末端のメタルオキシ化により $-\text{OM}$ (M は Na または K 等)を生成した後、一般式(4)：



(式中、 R^3 、 R^4 は前記に同じ。 X^2 はハロゲン原子)で示される不飽和基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。

【0032】

X^2 のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

一般式(4)で示される不飽和基含有化合物の具体例としては、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$

Cl 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Br}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{Br}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 等が挙げられる。特に反応性の点から、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ が好ましい。

【0033】

不飽和基の導入方法としては、これ以外に、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ 基や $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 -$ 基等を有するイソシアネート化合物、カルボン酸、エポキシ化合物等を用いることもできる。

【0034】

VIII族遷移金属触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケル等のVIII族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が有効に使用される。例えば、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Ptメタル、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 等のような化合物が使用できる。ヒドロシリル化の反応性の点から、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが特に好ましい。

【0035】

この様な反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体の製造法は、例えば、特許第1396791号、特許第1727750号、特許第2135751号、特開平3-72527号等の各公報に記載されている。

【0036】

本発明の硬化性組成物では、必要に応じて下記の(B)成分を添加することができる。本発明に用いる(B)成分である(メタ)アクリル酸アルキルエステル系共重合体(以下、重合体(B)という)の単量体単位としては、従来公知のものが広く使用でき、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ミリスチル、アクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリル等を挙げるができる。

【0037】

重合体(B)の分子鎖は、実質的に1種または2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる。ここでいう「実質的に上記の単量体単位からなる」とは、重合体(B)中に存在する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位の総量の割合が50重量%を超えることを意味し、好ましくは70重量%以上である。

【0038】

また、これら単量体の組み合わせの中では、相溶性、安定性の点から、分子鎖が実質的に(a)炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位と(b)炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる共重合体(以下、共重合体(B)-aという)が好ましい。

【0039】

この共重合体における(a)炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、一般式(5)：



(式中、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^6 は炭素数1から8のアルキル基を示す。)で表される。

【0040】

10

20

30

40

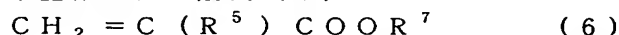
50

前記一般式(5)における R^6 の炭素数1から8のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1~4、より好ましくは炭素数1~2のアルキル基を挙げることができる。

なお、一般式(5)で表される単量体は、1種類でも、2種以上用いてもよい。

【0041】

また、(b)炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体は、一般式(6)：



(式中、 R^5 は前記に同じ。 R^7 は炭素数10以上のアルキル基を示す。)で表される。

10

【0042】

前記一般式(6)における R^7 の炭素数10以上のアルキル基としては、例えばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、炭素数22のアルキル基等が挙げられ、好ましくは炭素数10~30、より好ましくは10~20の長鎖アルキル基が挙げられる。なお、一般式(6)で示される単量体は、1種類でもよく、例えば炭素数12と13との混合物のように、2種以上混合した単量体であってもよい。

【0043】

共重合体(B)-aの「分子鎖が実質的に(a)および(b)の単量体単位からなる」とは、共重合体(B)-a中に存在する(a)および(b)の単量体単位の総量の割合が50重量%を超えることを意味し、好ましくは70重量%以上である。(a)および(b)の単量体単位の総量の割合が50重量%未満であると、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と共重合体(B)-aの相溶性が低下し、白濁したり、接着特性が低下し易くなる傾向がある。

20

【0044】

また(a)の単量体単位と(b)の単量体単位の割合は、重量比で95:5~40:60が好ましく、90:10~60:40がより好ましい。前記割合が95:5より大きくなると相溶性が低下し易くなる傾向があり、40:60より小さくなるとコスト的に不利になりがちになる。

【0045】

重合体(B)には、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位の他に、これらと共重合性を有する単量体単位が含有されていてもよい。例えばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミド、 N -メチロールメタクリルアミド等のアミド基を含む単量体；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を含む単量体；ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体等が挙げられる。

30

【0046】

重合体(B)成分の分子量には特に制限はないが、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が500から100,000であるものが好ましい。更には1,000~20,000のものが取り扱いの容易さ等の点から好ましい。

40

【0047】

重合体(B)は、通常のビニル重合の方法によって得ることができる。例えば、ラジカル反応による溶液重合法や塊重合法等によって重合させることにより得ることができるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。反応は、通常前記単量体およびラジカル開始剤や連鎖移動剤、溶剤等を加えて50~150℃で反応させることにより行われる。

【0048】

前記ラジカル開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。連鎖移動剤としては、例えば n -ドデシルメルカプタン、 t -ド

50

デシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン等のメルカプタン類や含ハロゲン化合物等が挙げられる。溶剤としては、例えばエーテル類、炭化水素類、エステル類等の非反応性の溶剤を使用するのが好ましい。

【0049】

重合体 (B) には、最終接着強さの点から、反応性ケイ素基を有していることが好ましい。

重合体 (B) に反応性ケイ素基を導入する方法には種々の方法があり、例えば、(I) 重合性不飽和結合と反応性ケイ素基を有する化合物を、1種または2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とともに共重合させる方法、

(II) 重合性不飽和結合と反応性官能基(以下Y基という)を有する化合物(例えばアクリル酸)を、1種または2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とともに共重合させ、そののち生成した共重合体を反応性ケイ素基およびY基と反応しうる官能基(以下Y'基という)を有する化合物(例えばイソシアネート基と-Si(OC₃H₇)₃基を有する化合物)と反応させる方法、

(III) 連鎖移動剤として反応性ケイ素基を含有するメルカプタンの存在下、1種または2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を共重合させる方法、

(IV) 反応性ケイ素基を含有するアゾビスニトリル化合物やジスルフィド化合物を開始剤として、1種または2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を共重合させる方法、

(V) リビングラジカル重合法によって1種または2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を重合させ、分子末端に反応性ケイ素基を導入する方法、

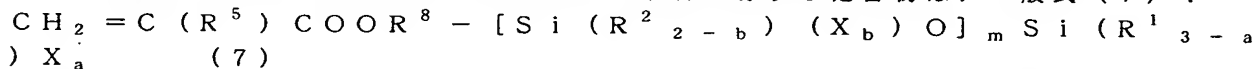
等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0050】

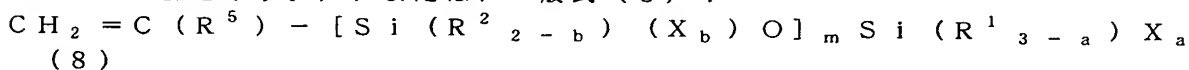
また、(I)～(V)の方法を各々任意に組み合わせることも可能である。例えば、(I)と(III)の組み合わせとして、連鎖移動剤として反応性ケイ素基を含有するメルカプタンの存在下、重合性不飽和結合と反応性ケイ素基を有する化合物を、1種または2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と共重合させる方法をとることも可能である。

【0051】

(I) 記載の重合性不飽和結合と反応性ケイ素基を有する化合物は、一般式(7)：



(式中、R¹、R²、R⁵、X、a、b、mは前記と同じ。R⁸は炭素数1～6の2価のアルキレン基を示す。)、または、一般式(8)：



(式中、R¹、R²、R⁵、X、a、b、mは前記と同じ。)で表される。

【0052】

前記一般式(7)におけるR⁸の炭素数1～6の2価のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられ、好ましくは炭素数1～4の2価のアルキレン基である。

なお、R¹、R²またはXが、それぞれ2個以上存在する場合には、それらは同一であっても異なってもよい。

また、上記一般式(7)または(8)で示される化合物は、代表的にはm=0であり、その際、好ましいaは2または3である。

【0053】

一般式(7)または(8)で表される、重合性不飽和結合と反応性ケイ素基を有する化合物としては、例えば、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のγ-メタクリロキシプロピルアルキルポリアルコキシシラン；γ-アクリロキシプロ

10

20

30

40

50

ビルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の γ -アクリロキシプロピルアルキルポリアルコキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルアルキルポリアルコキシシラン等が挙げられる。これらの化合物は1種類でもよく、2種以上用いてもよい。

【0054】

(I1) 記載のY基およびY'基の例としては、種々の基の組み合わせがあるが、例えば、Y基としてアミノ基、水酸基、カルボン酸基を、Y'基としてイソシアネート基を挙げることができる。また別の一例として、特開昭54-36395号公報、特開平1-272654号公報、特開平2-214759号公報に記載されているように、Y基としてはアリル基、Y'基としては水素化ケイ素基(H-Si)を挙げることができる。この場合、V111族遷移金属の存在下で、ヒドロシリル化反応によりY基とY'基は結合しうる。

10

【0055】

(I11) 記載の連鎖移動剤として使用する反応性ケイ素基を含有するメルカプタンとしては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。また、特開昭59-78222号公報に記載されているように、1種または2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体を、2官能ラジカル重合性化合物および連鎖移動剤としてアルコキシシリル基を含有するメルカプタンの存在下で共重合させる方法も可能である。

20

【0056】

(IV) 記載の、反応性ケイ素基を含有するアゾビスニトリル化合物やジスルフィド化合物としては、特開昭60-23405号公報、特開昭62-70405号公報等に記載されている、アルコキシシリル基を含有するアゾビスニトリル化合物やアルコキシシリル基を含有するジスルフィド化合物を例として挙げることができる。

【0057】

(V) 記載の方法としては、特開平9-272714号公報等に記載されている方法を挙げることができる。

その他に、特開昭59-168014号公報、特開昭60-228516号公報等に記載されている、反応性ケイ素基をもつメルカプタンと反応性ケイ素基をもつラジカル重合開始剤を併用する方法も挙げることができる。

30

【0058】

重合体(B)が反応性ケイ素基を含有する場合、含有される反応性ケイ素基の数は、特に限定されるものではないが、接着力への効果、コストの点から、重合体(B)一分子中に平均0.1個以上3.0個以下、好ましくは平均0.5個以上2.5個以下がよい。

【0059】

(A)成分と(B)成分は重量比で100/0~1/99の割合で混合されるが、(B)成分を混合することによる接着性の向上等の効果を発現させるためには、(A)成分/(B)成分の重量比が99/1~10/90の範囲であることが好ましく、より好ましくは95/5~40/60である。

40

【0060】

本発明の(C)成分であるエポキシ基含有化合物としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂やこれらを水添したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂、フッ素化エポキシ樹脂、ポリブタジエンあるいはNBRを含有するゴム変性エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の難燃型エポキシ樹脂、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメ

50

トキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類等が挙げられる。これらのエポキシ基含有化合物は、単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。これらエポキシ基含有化合物の中では、作業性、硬化性、接着強度、被着体汎用性等の観点から、エポキシ樹脂が好ましく、更に耐水性、耐久性等からビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

【0061】

斯かるエポキシ基含有化合物は、(A)成分と(B)成分の総量の100重量部に対し、通常1~150重量部程度の範囲、好ましくは5~120重量部の範囲で使用されるのが良い。1重量部未満では接着強度や耐水性が不十分となり、150重量部を超えると耐衝撃性の低下等が起こり好ましくない。

【0062】

本発明の(D)成分は、水酸基非含有3級アミン系化合物であり、以下の化合物を例示することができる。例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、*n*-ブチルエチルメチルアミン、*N,N*-ジメチル-*n*-プロピルアミン、*N,N*-ジメチル-*n*-ブチルアミン、*N,N*-ジメチルイソブチルアミン、*N,N*-ジメチル-*sec*-ブチルアミン、*N,N*-ジメチル-*tert*-ブチルアミン、*N,N*-ジメチル-*n*-ヘキシルアミン、*N,N*-ジメチル-*n*-オクチルアミン、*N,N*-ジメチルイソオクチルアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルジアミノメタン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチル-1,3-ジアミノプロパン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチル-1,4-ジアミノブタン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチル-1,3-ブタジエジン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチル-1,6-ジアミノヘキサン、*N,N,N'*,*N'*,*N''*-ペンタメチルジエチレントリアミン等の脂肪族3級アミン類；*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン、*N,N*-ジメチルベンジルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミン、1,4-ビス(ジメチルアミノメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(ジメチルアミノメチル)ベンゼン等の芳香族系3級アミン類；*N,N*-ジメチルシクロヘキシルアミン、*N,N*-ジメチル-2-メチルシクロヘキシルアミン、*N,N*-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルアミン、1,2-ビス(ジメチルアミノ)シクロヘキサン、1,4-ビス(ジメチルアミノ)シクロヘキサン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルイソホロンジエジン、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチルノルボルナジエジン、ビス(4-ジメチルアミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-ジメチルアミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式3級アミン類；*N*-メチルピロリジン、*N*-メチルピペリジン、1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、4-(ジメチルアミノ)-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、4,4'-トリメチレンビス(1-メチルピペリジン)、*N,N'*-ジメチルピペラジン、1,3,5-トリメチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、*N*-メチルモルホリン、4-[2-(ジメチルアミノ)エチル]モルホリン、2-(ジメチルアミノ)ピリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7(DBU)、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7、4-[2-(ジメチルアミノ)エチル]モルホリン、ビス(モルホリノエチル)エーテル、ビス(2,6-ジメチルモルホリノエチル)エーテル、ビス(3,5-ジメチルモルホリノエチル)エーテル等の複素環式3級アミン類等が挙げられる。これらの水酸基非含有3級アミン系化合物は、単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。これら水酸基非含有3級アミン化合物の中では、硬化性、非黄変性、物性バランスといった点で、非複素環構造のものがより好ましい。

【0063】

斯かる水酸基非含有3級アミン系化合物は、(A)成分と(B)成分の総量100重量部に対し、通常0.1~120重量部程度の範囲、好ましくは1~100重量部程度の範囲で使用されるのが良い。0.1重量部未満ではエポキシ樹脂の硬化が不十分となり耐衝撃性が低下する。また、120重量部を超えると界面へのブリード等が起こって接着性が低

10

20

30

40

50

下し好ましくない。

【0064】

本発明の（E）成分である縮合触媒としては、反応性ケイ素基含有重合体の縮合に用いられる従来公知のものを広く使用でき、例えば、ジブチルスズジラウレート、ビス（ジブチルスズラウレート）オキサイド、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジアセテート、2-エチルヘキサノ酸スズ、ナフテン酸スズ、パーサチック酸スズ、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチルスズオキサイドとマレイン酸エステルとの反応物、ジブチルスズオキサイドとエチルシリケートとの反応物、ジブチルスズビスアセチルアセトナート等の有機スズ化合物類；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリシアセチルアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；ビスマストリス（2-エチルヘキサノエート）；オクチル酸亜鉛；オクチルアミン、ラウリルアミン、2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミン化合物、あるいはこれらのカルボン酸塩；酸性リン酸エステル；酸性リン酸エステルとアミンの反応物；飽和若しくは不飽和の多価カルボン酸またはその酸無水物；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、更には他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。これら縮合触媒の中では、硬化性や貯蔵安定性、物性バランスの点から、有機スズ化合物類が好ましい。特に硬化速度や貯蔵安定性の点より、4価のスズ触媒が好ましい。

【0065】

斯かる縮合触媒は、硬化性および接着性の観点から、（A）成分と（B）成分の総量の100重量部に対し、通常0.1～10重量部程度の範囲、好ましくは0.2～6重量部の範囲で使用されるのが良い。

【0066】

本発明の（F）成分であるシランカップリング剤としては、例えば γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルフェニルビス（2-メトキシエトキシ）シラン、N- β -（N-カルボキシメチルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；アミノ基含有シラン類と各種ケトンとの脱水縮合により得られるケチミン化シラン類；アミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物；メルカプト基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物；アミノ基含有シラン類とエポキシ樹脂との反応物；メルカプト基含有シラン類とエポキシ樹脂との反応物；テトラエトキシシラン、テトラエトキシシラン4量体、テトラエトキシシラン6量体等のエチルシリケート類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニルシラン類；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシ

シラン等のメタクリロキシシラン類等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は、単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。接着性の点から、好ましくはアミノ基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類である。

【0067】

斯かるシランカップリング剤は、接着性、貯蔵安定性、硬化性の観点から、(A)成分および(B)成分の総量の100重量部に対し、通常0.1~20重量部程度の範囲、好ましくは0.2~10重量部程度の範囲で添加されるのが良い。

【0068】

本発明の硬化性組成物には、必要に応じ、水、充填剤、撈変剤、可塑剤、反応性希釈剤、安定剤、着色剤等を添加することができる。

充填剤の具体例としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸およびカーボンブラック等の補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、カオリン、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油およびシラスバルーン等の充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメント等の繊維状充填剤等が挙げられる。これら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

【0069】

本発明の硬化性組成物は、各種配合剤を使用直前に計量、混合して用いることもできるが、2成分型にして用いることもできる。その際、本硬化性組成物は被着体へビード状に塗布されてもよいし、スプレーで塗布されても良く、場合によっては流し出したり、ハケ塗りされても良い。硬化性組成物は塗工後、加熱によって硬化させてもよいし、室温下で放置し硬化させることもできる。

【0070】

本発明の硬化性組成物は、コーティング剤、シール剤、注入材、目地材、接着剤、粘着剤、コンクリート等の表面処理材、パテ材等の種々の分野において広く使用することができる。

【0071】

【実施例】

本発明をより一層明らかにする為に、以下具体的な実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0072】

(合成例1)

ポリプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、平均分子量10,000のポリオキシプロピレングリコールを得た。続いて、この水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、更に3-クロロ-1-プロペンを追加して末端の水酸基をアシル基に変換した。次に、得られた重合体500gに対し、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換した。これに対して白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%のキシレン溶液)30μlを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン(DMS)9.0gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去し、反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体を得た。得られた重合体の¹H-NMR分析より、末端への反応性ケイ素基導入率は82%であることを確認した(ポリマーA)。

【0073】

(合成例2)

110℃に加熱したトルエン43g中に、アクリル酸ブチル6.0g、メタクリル酸メチル66g、メタクリル酸ステアрил13g、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン5.4g、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン7.0gおよびトルエン23gの混合物に、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2.6gを溶かし

た溶液を、4時間かけて滴下した後、2時間、後重合を行い、固形分濃度60%で、GPC（ポリスチレン換算）による数平均分子量（ M_n ）が2,200の共重合体を得た。
合成例1で得られたポリマーAと、この共重合体とを固形分比（重量比）60/40でブレンドし、エバポレーターを用い、減圧下、110℃加熱条件で脱揮を行い、固形分濃度99%以上の透明で粘稠な液体を得た（ポリマーB）。

【0074】

（実施例1～6および比較例1～5）

表1に示す組成で配合物を作製し、硬化物の外観、引張り物性および接着強度を評価した。なお、実施例1～6および比較例2で用いた3級アミン化合物の添加量は、比較例1で用いた2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールの3級窒素原子と同程度となる様設定した。また、比較例3～5で用いた1級アミン化合物の添加量は、活性水素基がエポキシ樹脂のグリシジル基と同程度の量となる様設定した。

【0075】

硬化物の外観、引張り物性および接着強度の評価方法は以下のとおり。

（1）外観

配合物を23℃下で2日間静置した後、50℃で3日間加熱し、得られた硬化物表面の黄変の程度を目視により評価した。◎：殆ど黄変せず、○：僅かながら黄変しているが問題ないレベル、×：黄変あり。

【0076】

（2）ダンベル引張り物性

配合物を厚さ約3mmで上記条件（23℃×2日間、50℃×3日間）にて硬化させ、JIS K6251の3号形ダンベル試験片を打ち抜き、引張り速度200mm/分、温度23℃、湿度50%で引張り試験を実施した。なお、M50、M100はそれぞれ伸びが50%、100%の時の引張り強度を、TBは破断強度を、EBは破断時の伸びを示す。

【0077】

（3）接着強度

引張り剪断接着強さおよびT形剥離接着強さを評価した。

引張り剪断接着試験では、100×25×2mmのアルミニウム基材（A1050P）へ配合物を塗布した後、2枚の基材を重ね合わせて長さ12.5mmで貼り合わせ、上記条件（23℃×2日間、50℃×3日間）にて養生し、引張り速度50mm/分、温度23℃、湿度50%で引張り試験を実施した。

剥離接着試験では、200×25×0.1mmのアルミニウム基材（A1050P）へ配合物を塗布した後、2枚の基材を貼り合わせ、重さ3kgのローラーを2往復させ、上記条件（23℃×2日間、50℃×3日間）で養生後、引張り速度200mm/分、温度23℃、湿度50%でT形剥離試験を実施した。

配合組成および評価結果を表1に示す。

【0078】

【表1】

		実施例										比較例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9
組 成	(A)成分	ポリマ-A	100	100	100	100		100	100	100	100	100				
	(A)+(B)成分	ポリマ-B					100									
	(C)成分	エポキシ828 *a	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(D)成分	NN-ジメチル-N-プロピルアミン *b	5.7													
		NN,N'-テトラメチル-1,3-ジアミノプロパン *b		3.7												
		NN,N'-テトラメチル-1,6-ジアミノヘキサン *b			4.9		4.9									
		NN-ジメチルシクロヘキシルアミン *c				7.2										
		NN-ジメチルベンジルアミン *b				7.7										
		2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)フェノール *d						5								
		N-メチル-N-(ジメチルアミノ)プロピルアミン/エタノール *e							4.5							
		イソプロピルアミン *b								11.3						
		m-キシルレンジアミン *b									9.0					
		ホリオキシルキレン系ジアミン *f														
	(E)成分	No.918 *g	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	26.5
	(F)成分	A-1122 *h	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	合計		160.2	158.2	159.4	161.7	162.2	159.4	159.0	159.0	163.5	163.5	165.8	165.8	163.5	181.0
結 果	硬化物外観		◎	○	○	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	ダンベル 引張り物性	M50	0.40	0.37	0.50	0.45	0.42	0.59	0.53	0.43	0.72	0.53	0.87	0.87	0.87	0.87
		M100	0.66	0.65	0.78	0.68	0.65	0.90	0.87	0.71	1.5	0.89	1.8	1.8	1.8	1.8
		TB	2.8	4.1	7.4	3.6	3.7	7.2	9.6	3.5	3.1	1.7	4.1	4.1	4.1	4.1
		EB	350	400	470	390	420	450	490	380	180	180	160	160	160	160
	引張り剪断接合強さ		5.3	6.3	6.5	6.2	6.0	6.4	9.9	5.6	4.6	4.4	5.2	5.2	5.2	5.2
	T形剥離接合強さ		84	95	117	76	83	102	121	80	39	21	10	10	10	10
	N/25mm															
	MPa															
	MPa															
	MPa															

*a:ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ヤマトケミカル社製)。*b:東京化成工業製。*c:POLYCAT8(サンアプロ社製)。*d:TAP(化薬アクリ社製)。*e:POLYCAT17(サンアプロ社製)。*f:シエルフ77-ミンD-400(サンテックケミカル社製)。*g:有機錫系化合物(三共有機合成社製)。*h:N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメチルシラン(日本ユニカー社製)。

【 0 0 7 9 】

水酸基非含有3級アミン化合物を用いた実施例1～6では、いずれも着色は殆どなく、適度な強度と伸び、好適な接着強度が得られた。一方、水酸基含有3級アミンを用いた比較例1では、硬化物の黄変の程度が大きく、また、1級アミンを用いた比較例3～5では、物性バランスが大幅に低下した。

【 0 0 8 0 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の硬化性組成物の使用により、硬化物の適度な強度と伸び、好適な接着強度を有し、黄変を抑制することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BG03X CD02Y CD05Y CD06Y CD08Y CD11Y CD12Y CD13Y CD18Y CH05W
EC078 EN027 EN037 EN047 EN067 EN077 EU027 EU077 EU137 EU207
EU237 EX066 EX076 EX086 EZ048 FD010 FD147 GH00 GJ01 GJ02
4J036 AA01 DA01 DC03 DC04 DC05 DC06 DC09 DC10 DC38 DC39
DC46 DD08 FA01 FA11 FA13 FB03 FB12 FB16 JA01 JA06
JA07